

S2/7

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004390231

WPI Acc No: 1985-217109/198536

**Prodn. of mixed emulsifier compsns. - by heating anionic, nonionic and quat. polymer surfactants**

Patent Assignee: VEB CHEMI WERK MILT (CHMI-N)

Inventor: DORFEL K; RADUCHEL M; SPECK W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DD 221922✓ | A    | 19850508 | DD 256018   | A    | 19831027 | 198536 B |

Priority Applications (No Type Date): DD 256018 A 19831027

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
| DD 221922 | A    |     | 3  |          |              |

Abstract (Basic): DD 221922 A

Prodn. of emulsifier compsn. is effected by mixing together anionic, cationic and nonionic surfactants in 1:1:2 molar ratio at 60-110 deg. C for up to 20 min., provided that the cationic surfactants are or include quat polymers (I).

(I) are selected from polydialkyldiallylammonium chlorides (Ia), quaternised vinylpyrrolidone copolymers, poly-aminoamides quaternised with epichlorohydrin, and reaction prods. of hydroxycellulose (sic) and epichlorohydrin quaternised with trimethylamine.

USE/ADVANTAGE - The compsn. are useful for preparing technical, cosmetic or pharmaceutical emulsions, e.g. hair colouring or conditioning compsns. skin lotions or fabric softeners. (I) have high reactivity with the other surfactants and high affinity for the keratin of skin and hair.

0/0

Derwent Class: A96; A97; B07; D21; D25; J02

International Patent Class (Additional): A61K-007/06; B01F-017/00

?



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 221 922 A1

4(51) B 01 F 17/00  
A 61 K 7/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP B 01 F / 258 018 5 | (22) | 27.10.83 | (44) | 08.05.85 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

|      |   |
|------|---|
| (71) | VEB Chemisches Werk Miltitz, 7154 Miltitz, Geschwister-Scholl-Straße 21, DD     |
| (72) | Dörfel, Klaus; Radüchel, Manfred, Dipl.-Chem.; Speck, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD |

|      |   |
|------|---|
| (54) | Verfahren zur Herstellung von Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung |
|------|---|

(57) Es werden Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung in der Art erhalten, daß anionische, kationische und nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen in solchen Mengen bei 60–110 °C und über einen Zeitraum bis zu 20 Minuten zusammen gemischt werden, daß sich der Co-Emulgator im Molverhältnis 1:1:2 bilden kann. Die Erfindung hat zum Ziel, das Verfahren so zu verbessern, daß Co-Emulgatoren erhalten werden, welche die positiven Gebrauchseigenschaften der danach hergestellten Emulsionsgrundlagen weiter verbessern. Dies wurde dadurch erreicht, daß für die Co-Emulgatorenbildung kationische Polymere eingesetzt wurden. Die Erfindung kann auf allen Gebieten genutzt werden, wo schützende und konditionierende Emulsionen bevorzugt werden, wie dies besonders bei haarkosmetischen Pflege- und Färbepreparaten der Fall ist.

**Erfindungsansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung, indem anionische, kationische und nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen in solchen Mengen bei 60–110°C und über einen Zeitraum bis zu 20 Minuten zusammen gemischt werden, daß sich der Co-Emulgator jeweils im Molverhältnis 1:1:2 bilden kann und danach die Herstellung der Emulsion in bekannter Weise beendet wird, gekennzeichnet dadurch, daß als kationische grenzflächenaktive Verbindungen zusätzlich oder allein quaternäre Polymere eingesetzt werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Co-Emulgatoren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die quaternären Polymeren Polydiallyldiallylammoniumchloride, quaternierte Polyvinylpyrrolidon-Copolymere, mit Epichlorhydrin quaternierte Polyaminoamide oder mit Trimethylamin quaternierte Umsetzungsprodukte aus Hydroxycellulose mit Epichlorhydrinen sind.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung, die zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von technischen, kosmetischen oder pharmazeutischen Emulsionen dienen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Technische Emulsionen, aber besonders solche für die Kosmetik und Pharmazie, sind kompliziert aufgebaute Systeme, die die vielfältigsten Gebrauchseigenschaften aufweisen müssen. Von ihnen wird nicht nur eine gute Temperatur- und Lagerstabilität verlangt, sondern u. a. auch ein elegantes Aussehen, gute Geschmeidigkeit, leichte Verstreichbarkeit, ein hohes Wasseraufnahmevermögen, gute Hautverträglichkeit, Überfettung ohne abzufetten und ein gutes Lösungsvermögen für Werkstoffe. Diese Gebrauchseigenschaften werden in einem entscheidenden Maße durch die eingesetzten Emulgatoren beeinflusst, wobei die Temperatur- und Lagerstabilität mit von der Viskosität der Emulsionen abhängt. Den Emulsionen werden deshalb wahlweise noch Hilfsstoffe, wie Celluloseether, Polysaccharide, synthetische Polymere, Eiweißabbauprodukte usw. zugesetzt. Bei W/O-Emulsionen wird die Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase vorwiegend durch den Zusatz von Bienenwachs, mikrokristallinen Wachsen oder Metallstearaten erreicht. Es ist dabei notwendig, durch umfangreiche Versuche, die jeweils erforderliche und optimale Kombination aus Emulgatoren und Hilfsstoffen zu ermitteln. Dabei hat die Praxis gezeigt, daß bei den Emulgatorkombinationen immer ein oder zwei Emulgatoren den Hauptanteil ausmachen und ein sehr viel kleinerer Anteil einer Verbindung dann noch zu einer wesentlichen Steigerung der Gebrauchseigenschaften der Emulsionen führen kann.

Es ist üblich, solche Verbindungen als Co-Emulgatoren zu bezeichnen. Sie brauchen nicht immer den ambiphilen Aufbau der grenzflächenaktiven Verbindungen aufweisen, sondern können auch sehr komplexer, rein hydrophober Natur sein, wie das beim Lecithin und Cholestrien der Fall ist. Solche Kombinationen aus Emulgator und Co-Emulgator sind z. B. Mischungen verschiedener Fettalkohole mit Fettalkoholsulfaten, Fettalkohole mit Fettalkoholpolyglykolethern oder Kombinationen aus Lanolin und Cholesterin. Derartige Emulgatorabmischungen sind bereits im Handel und werden zur Herstellung der Emulsionen untereinander vielfach kombiniert. Interessant sind aber auch Kombinationen und Technologien, bei denen der Co-Emulgator unmittelbar bei der Emulsionsherstellung entsteht. Das ist z. B. der Fall bei der Neutralisation von Stearinsäure, wo freie Säure und Alkalistearat im Emulsionssystem vorliegen, oder bei der Nutzung von Elektroneutralverbindungen als Salbengrundlage, die durch Zusammenführen von wäßrigen Lösungen anionischer und kationischer Tenside bzw. grenzflächenaktive Verbindungen entstehen, wie es die DE-AS 1 147 351 beschreibt. So wurde auch vorgeschlagen, anionische, kationische und nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen in solchen Mengen bei Temperaturen von 60 bis 110°C über einen Zeitraum von bis zu 20 Minuten so zu mischen, daß sich der Co-Emulgator jeweils im Molverhältnis von 1:1:2 bilden kann (WP B01 F/ 245 2903).

Zur Bildung der Co-Emulgatoren ist eine Vielzahl von grenzflächenaktiven Verbindungen befähigt. Es hat sich aber gezeigt, daß die vorteilhaftesten Ergebnisse mit den jeweils typischen Vertretern der anionischen und kationischen sowie nichtionischen grenzflächenaktiven Verbindungen erhalten werden, wie sie durch die Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Sulfobornsteinsäurehalbester, Eiweißkondensationsprodukte, die Alkyltrimethyl-, Dialkyldimethyl-, Alkyldimethylbenzyl- oder Alkyldihydroxyethylmethyl- und Alkyldipolyethoxymethylammoniumhalogenide bzw. Methosulfate sowie die Alkylpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettalkohole, Fettsäure- oder Polyfettsäurepartialester des Glycerins, des Polyglycerins und der Anhydrosorbite sowie deren Ethoxylate präsentiert werden.

Die derart hergestellten Emulsionen sind äußerst lagerstabil, besitzen einen eleganten Habitus, sind feindispers, geben ein angenehmes Hautgefühl und lassen sich gut verstreichen. Die Gebrauchseigenschaften dieser Emulsionsgrundlagen lassen sich durch Art und Menge der jeweils zur Co-Emulgatorenbildung eingesetzten anionischen, kationischen und nichtionischen grenzflächenaktiven Verbindungen stark beeinflussen. So sind für spezielle Haut- und Haarpflegecremes Emulsionsgrundlagen erwünscht, die möglichst hochmolekulare Co-Emulgatoren enthalten, da diese auf Grund ihres wachsartigen Charakters auf Haut und Haaren gleichzeitig einen konditionierenden Schutzeffekt geben.

So werden Emulsionsgrundlagen erhalten, die deutliche Ausrüstungseffekte auf dem Haar ergeben, wie Verbesserung der Kämmbarkeit und der Haarstruktur, was sich z. B. durch einen angenehmen Griff zeigt. Die weitere Verbesserung solcher gebrauchswertgebenden Eigenschaften der Co-Emulgatoren und damit der Emulsionsgrundlagen erschien wünschenswert.

**Ziel der Erfindung**

Die Erfindung hat das Ziel, das Verfahren zur Herstellung von Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung so weiterzuentwickeln, daß Co-Emulgatoren erhalten werden, welche die positiven Gebrauchseigenschaften der danach hergestellten Emulsionsgrundlagen weiter verbessern.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Es bestand die Aufgabe, das Verfahren zur Herstellung von Co-Emulgatoren bei der Emulsionsherstellung so weiterzuentwickeln, daß für die Co-Emulgatorenbildung solche kationische Verbindungen eingesetzt werden, die möglichst hochmolekulare Co-Emulgatoren ergeben, die gegenüber der Haut und den Haaren deutliche konditionierende Eigenschaften besitzen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als kationische grenzflächenaktive Verbindungen quaternäre Polymere, wie Polydialkyldiallylammoniumchloride (Polyquat Typ I), quaternierte Polyvinylpyrroliden-Copolymere (Polyquat Typ II), mit Epichlorhydrin quaternierte Polyaminoamide (Polyquat Typ III) oder mit Trimethylamin quaternierte Umsetzungsprodukte aus Hydroxycellulose und Epichlorhydrin (Polyquat Typ IV) eingesetzt werden. Diese kationischen Polymere besitzen trotz ihres hohen Molekulargewichtes und ihres polyelektrolytischen Charakters überraschenderweise eine hohe Reaktionsfähigkeit zu den anderen grenzflächenaktiven Verbindungen und auch eine große Affinität zum Keratin der Haut und der Haare.

Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionsgrundlagen sind feindispers, besitzen einen eleganten Habitus und haben beim Verstreichen eine hochviskose, einen guten Schutzfilm ergebende Konsistenz. Die Emulsionsgrundlage für haarkosmetische Pflege- und Färbepreparate ergeben nicht nur bei einem Überschuß der kationischen Verbindung deutliche Ausrüstungs- und Konditioniereffekte auf dem Haar. Die Naß- und Trockenkämmbarkeit verbessert sich, das Haar läßt sich leicht frisieren und zeigt Glanz. Die positive Beeinflussung der Haarstruktur wird durch eine größere Festigkeit und ein längeres Halten der Frisur deutlich.

Die Emulsionsgrundlagen werden durch Zusätze, wie Wirkstoffe, spezielle Lipide, Parfümkompositionen, Farbstoffzusätze, Säuren, Drogenauszüge usw., ihrem speziellen Verwendungszweck weiter angepaßt.

#### Ausführungsbeispiele

Die angeführten Rohstoffe werden mit ihrer chemischen Bezeichnung bzw. ihrem Trivialnamen benannt. Bei der produktionsmäßigen Umsetzung werden die entsprechenden Handelsprodukte eingesetzt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Bei den Ausführungsbeispielen handelt es sich um Prinziplösungen, die durch übliche Zusätze oder durch angepaßte Auswahl der zur Co-Emulgatorenbildung eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen weiter optimiert werden können.

| Emulsionsgrundlage                         | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| (1) Stearylalkohol                         |        |        |        |        |        |
| + 150 EO                                   | 4.00   | 2.00   | 3.00   | 1.50   | 3.00   |
| Cetylalkohol                               | 6.00   | 3.00   | 2.00   | 3.00   | —      |
| Na-Alkylsulfonat                           | —      | —      | 0.30   | —      | —      |
| Na-Laurylethersulfat                       | 0.20   | 0.30   | —      | 0.30   | 0.40   |
| Alkyldipolyethoxymethylammoniummethosulfat | 0.10   | —      | —      | 0.20   | 1.60   |
| Polyquat Typ I                             | 0.40   | —      | —      | 0.40   | 0.60   |
| Polyquat Typ II                            | —      | —      | 0.20   | —      | —      |
| Polyquat Typ III                           | —      | —      | 0.20   | —      | —      |
| Polyquat Typ IV                            | —      | 0.30   | —      | —      | —      |
| Milchsäure                                 | —      | 0.10   | 0.30   | 0.40   | —      |
| (2) Maiskeimöl                             | —      | 2.00   | —      | 1.00   | —      |
| Fettsäureethylhexanoester                  | 2.50   | 3.00   | 2.00   | 1.50   | —      |
| Glycerinmonostearat                        | 0.50   | —      | —      | —      | —      |
| Farbstofflösung (Wasser/Glykol)            | 20.00  | —      | —      | —      | —      |
| (3) Wasser ad                              | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

#### Emulsionsgrundlage 1

dient als Basis für ein Haartönungsmittel. Die grenzflächenaktiven Verbindungen (1) und die Säure werden im Rührwerk vorgelegt, aufgeschmolzen und 5–10 Minuten bei 85–90°C gerührt. Danach wird das Lipid (2) eingetragen und unter gleichzeitigem Kühlen kontinuierlich das Wasser mit einer Temperatur von 60–65°C zugegeben. Bei 35–30°C wird die Farbstofflösung zugepumpt.

#### Emulsionsgrundlage 2

ist eine Basisemulsion für eine Hautschutzemulsion. Die grenzflächenaktiven Verbindungen (1) und die Säure werden im Vakuumrührwerk vorgelegt, 15–20 Minuten bei 80–85°C gerührt, danach die Lipide (2) zugegeben und bei 70°C emulgiert. Die Emulsion kann zügig abgekühlt werden.

#### Emulsionsgrundlagen 3 und 4

sind Grundlagen für Haarspülmittel von hochviskoser Konsistenz. Die grenzflächenaktiven Verbindungen (1) und die Säure werden im Mischer vorgelegt, aufgeschmolzen bei 90–105°C, über 5–12 Minuten gerührt, danach mit dem Lipid (2) homogenisiert und mit der 60–65°C heißen Wasserphase (3) über einem Homogenisierkopf gemischt. Die Emulsionen können zügig abgekühlt werden.

#### Emulsionsgrundlage 5

ist eine gering viskose Emulsion, die als Wäscheweichspüler eingesetzt werden kann. Die grenzflächenaktiven Verbindungen (1) werden in einem Heizkessel, der mit einem DissolVERRührwerk ausgerüstet ist, vorgelegt, 4–6 Minuten bei 65–75°C gerührt und mit einem Drittel der Wassermenge bei dieser Temperatur emulgiert. Nach dem Abkühlen auf ca. 35–40°C kann die restliche, nichterwärmte Wassermenge zugegeben werden.